

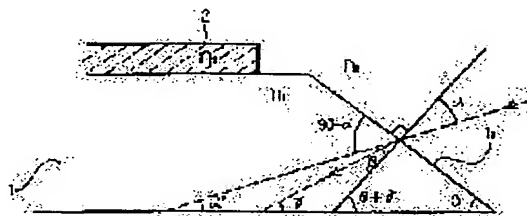
(11)Publication number : 2001-108611
(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.Cl. G01N 21/27
G01N 21/33
G02B 6/30

(21)Application number : **11-289193**
(22)Date of filing : **12.10.1999**

(71)Applicant : **SYSTEM INSTRUMENTS KK**
(72)Inventor : **YANAGI KOJI
TAKAHASHI KOZO
KATO KENJI
WATANABE TAKESHI**

SOLUTION: A waveguide 1 for spectrographs with an end face 1a being inclined at a specific angle is used. Light that is fully narrowed into the waveguide from the waveguide end face 1a using a lens is introduced and taken out.



[Date of request for examination]	13.05.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	07.12.2004
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

G 0 2 B 6/30

(全7頁)

弁理士 杉山 一夫

The diagram shows a crystal structure with a surface layer (2) of thickness η_s and refractive index n_s . The bulk crystal has refractive index n_h . A defect line is shown at an angle θ to the surface. A dashed line represents a ray path, with angles α , β , $\beta + \tau$, and $90 - \alpha$ indicated. A small circle marks a point on the ray path. A wavy line labeled '1' is on the left.

【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定角度に傾斜した端面を有する分光器用導波路を用い、該導波路端面から導波路内にレンズを用いて充分絞り込んだ光を導入／取り出すようにしたことを特徴とする光導波路分光器のための光結合法。

【請求項2】 試料表面に対し正角度入／出射と負角度入／出射とを適宜に組み合わせて行うようにした請求項1記載の光導波路分光器のための光結合法。

【請求項3】 組み合わせ光結合のうち、その一部をプリズム入／出射に置き換えた請求項1又は2記載の光導波路分光器のための光結合法。

【請求項4】 所定角度に傾斜した端面を有する分光器用導波路を用い、該導波路端面から導波路内にレンズを用いて充分絞り込んだ光を導入／取り出すようにしたことを特徴とする光導波路分光器のための光結合法を用い、試料の両面に、所定角度に傾斜した端面を有する導波路を光学密着させ、一方の面だけのときと比較し、両面の差を測定するようにした測定法。

【請求項5】 所定角度に傾斜した端面を有する分光器用導波路を用い、該導波路端面から導波路内にレンズを用いて充分絞り込んだ光を導入／取り出すようにしたことを特徴とする光導波路分光器のための光結合法を用い、試料の両面に、所定角度に傾斜した端面を有する導波路を光学密着させ、一方の面と他方の面とに別々の負荷環境条件を施し、両面の差を順次測定するようにした測定法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光導波路分光器のための光結合法及びこれを用いた測定法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 薄い数10 μ m厚から数100 μ m厚の光導波路を用い、UV/Vis域の分光器を形成し、導入した光の全反射モードでのエバネセント波を利用し、且つその薄さに基づく多重反射でもって非常に高感度で試料表面又は裏面の超薄層部の分光特性を測り得ることは特許第2807777号特許公報にも開示されているようによく知られている。

【0003】 また、本発明者も100 μ m厚、200 μ m厚の石英板導波路を用いて前記特許第2807777号と同じ光学系で同等の高感度分光結果を得ている。

(図9の従来の導波路分光器の光結合法参照。) 尚、図9において符号21は従来法の導波路、22は試料、23、24はプリズム、25、26はマッチング液である。

【0004】 そして、前記分光器への光の導入／取出時に際しての光結合法は、プリズムを用いる方法が行われている。そしてまた、これらのプリズムは、通常角度45°又は55°のものが用いられ、光学研磨されている

プリズム面と導波路面の光学密着性を得るために圧着又はマッチング液の使用、或いは両者の併用が行われている。尚、実用的にはマッチング液が多用されている。

【0005】 プリズム、マッチング液、導波路の三者の屈折率はきわめて近い値であることが望ましく(理想的には同一であることが望ましい。)、UV/Vis域での導波路は、熔融石英($n=1.45$)、プリズムは重フリントガラス($n=1.61$)又はサファイア($n=1.76$)、マッチング液はヨウ化メチレン($n=1.74$)、グリセリン($n=1.47$)、水($n=1.33$)、エチルアルコール($n=1.36$)等が用いられている。

【0006】 プリズムを使用する場合には、前記の如く光学密着性を得るために通常はマッチング液の使用が不可避である。しかし、通常用いられるマッチング液は、揮発に伴い固化してマッチング作用が失われ、測定時間が限られるという問題点がある。

【0007】 また、マッチング作用を行わせるための最適があり、繰り返し測定の際の再現性を得るのに熟練を要する。

【0008】 また、注入後間隙に一樣に浸透し、安定化するための時間が必要である。そしてまた、安定後の測定時においても揮発に伴い結合状態の変化を引き起こし、分光データの不安定さにつながるという問題もある。

【0009】 更にまた、試料表面の変化を見るために真空系、嫌気系、加熱、冷却等を行うに際し、マッチング液自体の安定性が得られないだけでなく、揮発したマッチング液が試料表面に付着したり、化学変化を及ぼすことがあり、これらの特殊測定系を構成するのが非常に困難であった。

【0010】 このため、マッチング液を使わないこと、即ちプリズムを使わない光結合法が斯かる光導波路分光器において要望されている。

【0011】 また、マッチング液が液体であることから、導波路の上面にプリズムが位置していることが必要で、導波路の横面又は下面に位置させることはできず、このことが斯かる分光器の構成上非常に大きな制約になっていた。

【0012】 また、図9の従来の導波路分光器での測定対象物は、通常薄膜又はその膜表面が用いられているが、プリズムの存在により導波路面と密着した側の膜表面のみが測定対象となり、反対側の膜表面は測定できない。したがって、例えば、負荷環境条件による薄膜表面での経時変化を測定する際には、膜を導波路面に密着させて測定した後、再度負荷環境条件にさらすために膜を剥離する必要がある。しかし、この剥離を行う際、該膜を破壊し易く、且つ膜の表面状態を均一に保つことが困難である。

【0013】 また、別の例として、試料薄膜の表面と裏

面とが、その生成過程又は存在過程に若干の差がある場合に、例えば、高分子薄膜において内在する分散剤の下面への浸み出し（マイグレーション）や可塑剤の上面への浸み出し（ブリード）を見る場合等に、この膜の表面と裏面とを測定するためには一旦測定後に試料膜の剥離が必要となる。しかし、剥離の際の膜の破壊などから実施は困難であった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の点に鑑みなされたものであって、プリズムを使わないで、即ち 10 マッチング液を使わないで、これを使ったと同様の測定結果を得ることができるようにした光導波路分光器のための光結合法及び、該光結合法を用い、所定角度に傾斜した端面を有する導波路を試料の両面に光学密着させて測定するようになり、上記の問題点を悉く解決することができるようにした測定法を提供せんとするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】而して、本発明に係る光導波路分光器のための光結合法の要旨とするところは、 20 所定角度に傾斜した端面を有する分光器用導波路を用い、該導波路端面から導波路内にレンズを用いて充分絞り込んだ光を導入／取り出すようになった点にある。

【0016】また、試料表面に対し正角度入／出射及び負角度入／出射、更にこれらの組み合わせを行うようにしてもよい。

【0017】また、組み合わせ光結合のうち、その一部をプリズム入／出射に置き換えてもよい。

【0018】また、本発明に係る測定法の要旨とするところは、前記光結合法を用い、試料の両面に、所定角度に傾斜した端面を有する導波路を光学密着させ、一方の面だけのときと比較し、両面の差を測定するようになった点にある。

【0019】更にまた、本発明に係る別の測定法の要旨とするところは、前記光結合法を用い、試料の両面に、所定角度に傾斜した端面を有する導波路を光学密着させ、一方の面と他方の面とに別々の負荷環境条件を施し、両面の差を順次測定するようになった点にある。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について 40 図面を参照しつつ説明する。図1は本発明に係る光導波路分光器のための光結合法の実施形態の説明図であり、

$$n_0 \sin \alpha = n_1 \sin \beta$$

$$\therefore \beta = \sin^{-1} \left(\frac{1}{n_1} \sin \alpha \right) \approx \sin^{-1} \left(\frac{1}{1.4} \sin \alpha \right)$$

【0028】また、臨界角 α_0 は次の通りである。

【0029】

【数3】

(3)

特開2001-108611

4

図中1は導波路である。また、該導波路1は端面1aを所定角度 θ にカットしており、そしてこの面に光学研磨を施している。そしてまた、該導波路1のカットして光学研磨した面に、法線角度 α になるように光学レンズで充分絞り込んだ光を入射するものである。

【0021】そしてこの場合は、スネルの屈折率の法則で図1の如く入射する。例えば、 $n = 1.4$ 石英導波路と $n = 1.0$ 空気とで θ の最適値を求めると（表1参照）、 $\theta = 75^\circ \sim 60^\circ$ であれば、クラッドを空気としたとき、クラッド面で全反射の起こる入射角 α の存在範囲は、臨界角 α_0 が $\alpha_0 = 45^\circ$ であることから、 $\alpha = -20^\circ \sim 20^\circ$ であることが読み取れる。

【0022】

【表1】

$n_1 = 1.4$

θ	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 75^\circ$	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 30^\circ$
α	α / α'	α / α'	α / α'	α / α'	α / α'
-90°	$-85.82/89^\circ$	$-83.58/85^\circ$	$-75.38/72^\circ$	$-61.58/58^\circ$	$-50.58/48^\circ$
-80°	$-74.78/71^\circ$	$-67.19/65^\circ$	$-57.16/55^\circ$	$-47.14/45^\circ$	$-37.12/35^\circ$
-70°	$-62.16/59^\circ$	$-52.12/49^\circ$	$-42.10/39^\circ$	$-32.08/29^\circ$	$-22.06/19^\circ$
-60°	$-48.17/25^\circ$	$-38.15/15^\circ$	$-28.13/5^\circ$	$-18.11/-5^\circ$	$-8.09/-15^\circ$
-50°	$-33.11/0^\circ$	$-23.09/-5^\circ$	$-13.07/-15^\circ$	$-3.05/-25^\circ$	$-13.03/-35^\circ$
-40°	$-18.11/-15^\circ$	$-8.09/-25^\circ$	$2.07/-35^\circ$	$12.05/-45^\circ$	$22.03/-55^\circ$
-30°	$-3.05/-25^\circ$	$2.07/-35^\circ$	$12.05/-45^\circ$	$22.03/-55^\circ$	$32.01/-65^\circ$
-20°	$8.09/-25^\circ$	$18.11/-15^\circ$	$28.13/5^\circ$	$38.15/15^\circ$	$48.17/25^\circ$
-10°	$18.11/25^\circ$	$28.13/35^\circ$	$38.15/45^\circ$	$48.17/55^\circ$	$58.19/65^\circ$
0°	$28.13/35^\circ$	$38.15/45^\circ$	$48.17/55^\circ$	$58.19/65^\circ$	$68.21/75^\circ$
10°	$38.15/45^\circ$	$48.17/55^\circ$	$58.19/65^\circ$	$68.21/75^\circ$	$78.23/85^\circ$
20°	$48.17/55^\circ$	$58.19/65^\circ$	$68.21/75^\circ$	$78.23/85^\circ$	$88.25/95^\circ$
30°	$58.19/65^\circ$	$68.21/75^\circ$	$78.23/85^\circ$	$88.25/95^\circ$	$98.27/105^\circ$
40°	$68.21/75^\circ$	$78.23/85^\circ$	$88.25/95^\circ$	$98.27/105^\circ$	$108.29/115^\circ$
50°	$78.23/85^\circ$	$88.25/95^\circ$	$98.27/105^\circ$	$108.29/115^\circ$	$118.31/125^\circ$
60°	$88.25/95^\circ$	$98.27/105^\circ$	$108.29/115^\circ$	$118.31/125^\circ$	$128.33/135^\circ$
70°	$98.27/105^\circ$	$108.29/115^\circ$	$118.31/125^\circ$	$128.33/135^\circ$	$138.35/145^\circ$
80°	$108.29/115^\circ$	$118.31/125^\circ$	$128.33/135^\circ$	$138.35/145^\circ$	$148.37/155^\circ$
90°	$118.31/125^\circ$	$128.33/135^\circ$	$138.35/145^\circ$	$148.37/155^\circ$	$158.39/165^\circ$

① 外部入射角 α 、端面で全反射条件にならない導波路
 n_1 内に入射する角度範囲は、 $\alpha = -\alpha_0 \sim \alpha_0$
 参考： n_1 が大きくなるとこの範囲は狭くなる。
 $n_1 = 1.4$ のとき $-45.7^\circ \sim 45.7^\circ$
 $n_1 = 1.5$ のとき $-41.7^\circ \sim 41.7^\circ$

② 内部入射角 α' 、導波路端面で全反射条件を満たして進行する角度範囲は、 $\alpha' = 0 \sim \alpha_0$

【0023】また、図1において α は入射角、 β は屈折角、 θ は端面研磨角、 α' は外部入射角、 γ は内部導波光角、 d は導波路の厚みである。また屈折率は空気 $n_0 = 1$ 、ガラス（石英） $n_1 = 1.4$ である。

【0024】また、図より2つの関係式は次の通りである。

【0025】

【数1】

$$\beta + \gamma + \theta = 90^\circ \quad \therefore \gamma = 90^\circ - \theta - \beta$$

$$\alpha' + \theta = 90^\circ - \alpha \quad \therefore \alpha' = 90^\circ - \theta - \alpha$$

【0026】また、屈折率の法則より次の通りになる。

【0027】

【数2】

$$\text{臨界角 } \alpha_0 = \sin^{-1} \left(\frac{1}{1.4} \right) \approx 45.6^\circ$$

【0030】また、本実施形態では $\theta = 60^\circ$ の平面導波路としているが、螺旋状をした平面の螺旋導波路又は円柱の端面を $\theta = 60^\circ$ にカットした円柱導波路でもよい。

【0031】そして、通常導波路は上下両面の反射面を持ち、その一方の面に試料を光学密着させる。この試料面と光の入射角との関係は、図2に示す如き正角度入射と図3に示す如き負角度入射がある。

【0032】角度 θ を持つ端面結合法では、簡単に下面入射も構成することができる。また、試料を導波路に対し横位置、下面位置をとることもできるので、分光器の設計自由度が非常に大きくなる。例えば、液容器の側壁に導波路を設置すると、試料溶液の、又は試料溶液に内*

$$l = d / \tan \gamma$$

	d=0.1mm の時	d=0.2mm の時	d=0.2mm の時
γ	l	l	$2l$
45°	0.1000	0.2000	0.4000
40°	0.1192	0.2384	0.4768
35°	0.1428	0.2856	0.5712
30°	0.1732	0.3464	0.6928
25°	0.2145	0.4290	0.8580
20°	0.2747	0.5494	1.0988
18°	0.3078	0.6156	1.2312
16°	0.3487	0.6974	1.3948
14°	0.4011	0.8022	1.6044
12°	0.4705	0.9410	1.8820
10°	0.5671	1.1342	2.2684
8°	0.7115	1.4230	2.8460
6°	0.9514	1.9028	3.8056
5°	1.1430	2.2860	4.5720
4°	1.4301	2.8602	5.7204
3°	1.9081	3.8162	7.6324
2°	2.8636	5.7272	11.4544
1.5°	3.8188	7.6376	15.2752
1.2°	4.7740	9.5480	19.0960
1.0°	5.7290	11.4580	22.9160
0.8°	7.1615	14.3230	28.6460
0.6°	9.5489	19.0978	38.1956
0.5°	11.46	22.92	45.84
0.4°	14.32	28.64	57.28
0.3°	19.10	38.20	76.40
0.25°	22.92	45.84	91.68
0.20°	28.65	57.30	114.60
0.15°	30.20	60.40	120.80
0.12°	47.75	95.50	191.00
0.10°	57.80	114.60	229.20
0.08°	71.62	143.24	286.48

【0036】次に、本発明に係る測定法の実施形態について説明する。図4は本発明の測定方法の第1実施形態を示し、前記光結合法を用いている。そして、該実施形態は、試料2の両面に、所定角度に傾斜した端面3a、4aを有する導波路3、4を光学密着させ、試料2の上下両面を測定するものである。このように構成することで、試料2の上下両表面の分光特性が測れることは、例えば高分子製膜時に添加される分散剤の下面浸み出し（マイグレーション）や可塑剤の上面浸み出し（ブリー

* 在する成分の界面での状態の深さ方向の変化を測定できる。

【0033】また、内部導波光角 γ で入射した光の、全反射点間隔を21とすると、最小の有効な試料片長は1である。導波光の厚さdに対する値を表2に示す。

【0034】前記図2、図3は、同一の試料片長を概略41としたときの正角度入射と負角度入射の場合を図示したものであり、正角度入射は1回反射であるのに対して負角度入射は2回反射となる。これは特に、入射角 α の選択において少反射回数の分光系を採用する際に、より強い測定強度を得るのに有効となる。

【0035】

【表2】

ド)の定性と定量を可能にするもので、製膜工程の改善や膜そのものの改良にも寄与するものである。

【0037】また、本実施形態の場合は、上下の導波路3、4を逆向きにして試料2に光学密着させ、正角度入/出射と負角度入/出射を行っている。

【0038】また、図5には本発明に係る測定法の第2実施形態を示し、本実施形態の場合は上下の導波路3、4を同一の向きとし、両方とも正角度入/出射を行っている。図4又は図5のいずれの実施形態を採用するか

は、他の付加機構、例えば冷却や加熱等との兼ね合いで自由に決めることができる。

【0039】また、図6には本発明に係る他の測定方法の実施形態を示している。本実施形態は、試料表面の経時変化を順次測定する場合の例である。

【0040】まず、導波路5を試料6の下面(A面)に光学密着させておく。またこのとき細い導波路7を試料6の上面(B面)に光学密着させておく。この状態において試料6の上面(B面)に一定時間負荷環境条件(例えば、有機ガス照射、Xe照射、太陽光照射、加熱、冷却、加電圧)を負荷する。その後細い導波路8で試料6の上面(B面)を覆い、更に一定時間負荷後細い導波路9で試料6の上面(B面)を覆う。そして更に一定時間負荷後細い導波路10で試料6の上面(B面)を覆う。

【0041】このようにした後、導波路8、9、10を試料6の下面(A面)の導波路5に対して比較し測定を行う。

【0042】そしてまた、導波路7に対して導波路8、9、10を順次比較して測定する。そして更に、導波路8に対して導波路9を、導波路9に対し導波路10を比較して測定する。これらを組み合わせて測定を行うことにより、試料表面の経時化学変化、試料表面への異種物質や成分の吸着の経時変化、試料内部から特定成分の表面への浸み出しの経時変化等を測定することができる。

【0043】次に、本発明の分光測定実施例を図7及び図8に示す。図7は本発明の端面カットしたUV/Vis導波路での測定であり、図8は従来法によるUV/Vis導波路上にプリズムをカップリング液を用いて密着させての測定である。

【0044】サンプルはメチレンブルー水溶液で、約2μlを導波路上に滴下し、放置5分後の状態スペクトルである。比較して分かることは、プリズム及びカップリング液による吸収が除かれたため、新たに紫外域235nmから265nm迄が測定可能領域となったことである。

【0045】測定に使用した機器及び測定条件は以下のものである。

分光器：オーシャンオプティックス社#PC1000光ファイバー分光器

光源：キセノンランプ150W

光ファイバー：400μmφ UV/Vis 石英

導波路：石英板0.2mm厚、20×65mm

サンプル：メチレンブルー0.01mM水溶液

プリズム：サファイア、45°、5×20mm

カップリング液：グリセリン0.5μl以下

【0046】

【発明の効果】本発明に係る光導波路分光器のための光結合法によれば、プリズムを使わないで、これを使ったと同様の測定結果を得ることができる。またプリズムを使わないからマッチング液も不要となり、この結果分光

器の構成を単純にすることが可能となる。またマッチング液の揮発の問題やサンプルへのコンタミ、干渉の問題がなくなり、真空系、嫌気系、加熱、冷却等が自由に設計可能となり、分光器の応用範囲を拡げることができる。

【0047】また、正角度入射に加えて負角度入射も可能となり、特に低角度まで可変となったことから、表面計測厚の制御を角度で変えることが可能となった。

【0048】また、プリズムと比較し、反射に伴う損失が少なくなり、光学系が明るくなった。

【0049】そしてまた、物質表面又は裏面の超薄層を非破壊で見ることのできる光導波路分光法を、より広く応用することが可能となる。

【0050】また、本発明に係る測定法によれば、試料の両面を同時に測定することができる。そしてまた、試料の参照側の面を破壊することなく、順次経時変化を測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る光導波路分光器のための光結合法の実施形態の説明図である。

【図2】試料に対して正角度入射を行った場合の説明図である。

【図3】試料に対して負角度入射を行った場合の説明図である。

【図4】本発明に係る測定法の第1実施形態の説明図である。

【図5】本発明に係る測定法の第2実施形態の説明図である。

【図6】本発明に係る他の測定法の実施形態の説明図である。

【図7】本発明の端面カットしたUV/Vis導波路での測定結果を示すグラフである。

【図8】従来法によるUV/Vis導波路上にプリズムをマッチング液を用いて密着させて測定した結果を示すグラフである。

【図9】従来の光導波路分光器の光結合法の説明図である。

【符号の説明】

1 導波路

1a カットした導波路の端面

2 試料

3 導波路

3a カットした導波路の端面

4 導波路

4a カットした導波路の端面

5 導波路

6 試料

7 導波路

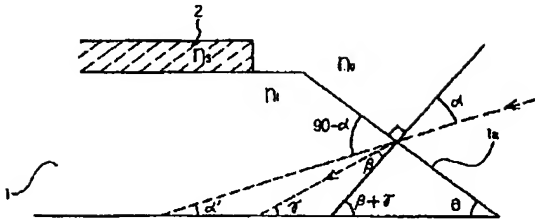
8 導波路

9 導波路

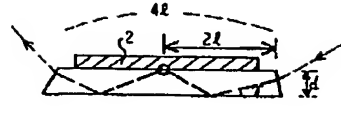
10 導波路
 21 従来法の導波路
 22 試料

23、24 プリズム
 25、26 マッチング液

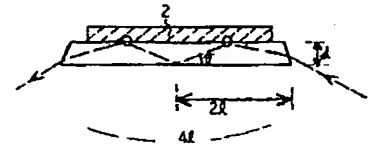
【図1】



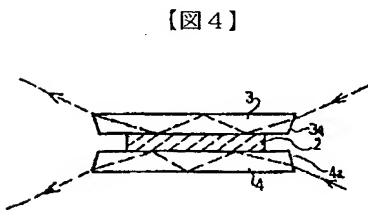
【図2】



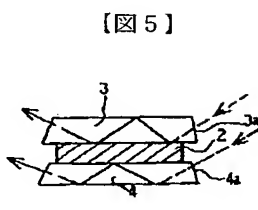
【図3】



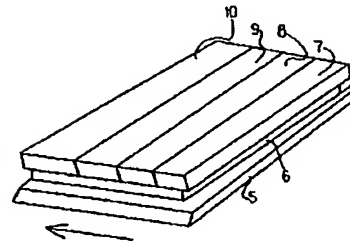
【図6】



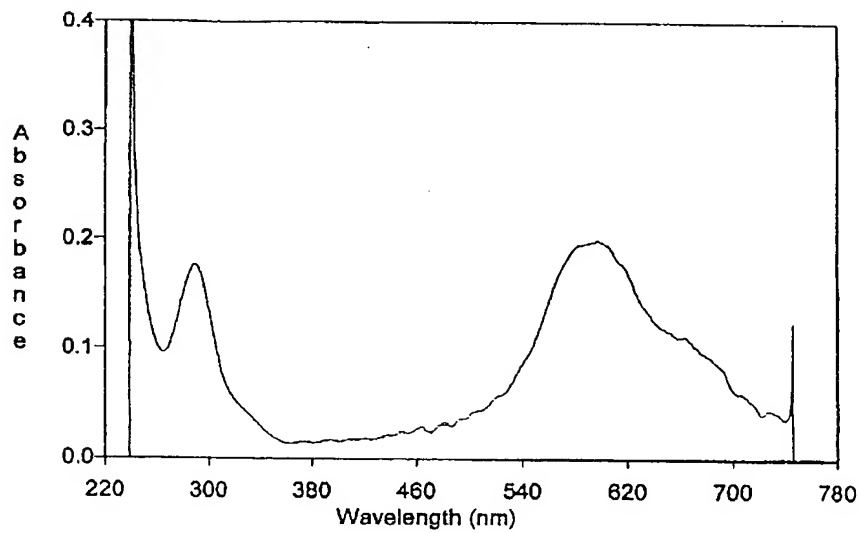
【図4】



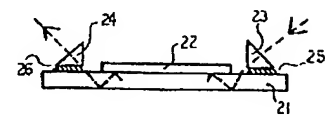
【図5】



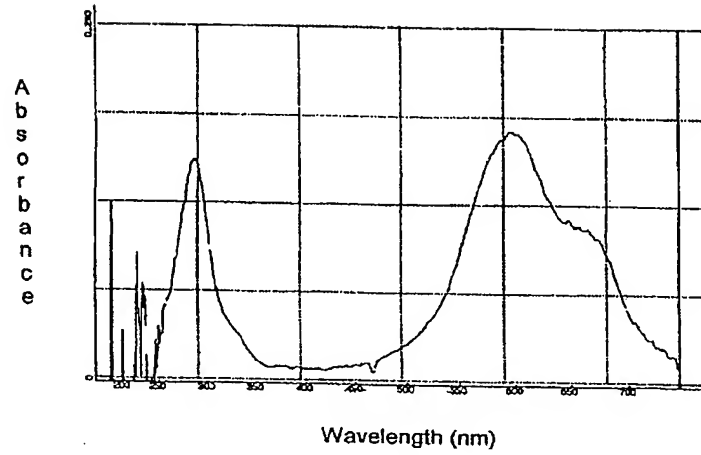
【図7】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 毅

神奈川県座間市入谷4-2923-7 座間ハ
イツ4号棟1114

Fターム(参考) 2G059 AA02 BB04 BB08 EE01 EE02
EE12 GG10 HH02 HH03 HH06
JJ17 KK01 LL02
2H037 AA04 BA23 BA25 CA32 CA36